

PCT
WELTORGANISATION FÜR GE
Internationales I
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTL
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DE



WO 9607541A1

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B32B 27/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internati nale Veröffentlichungsnummer: WO 96/07541 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. März 1996 (14.03.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT95/00171 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. August 1995 (28.08.95) (30) Prioritätsdaten: A 1704/94 6. September 1994 (06.09.94) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SENO- PLAST KLEPSCH & CO. GMBH & CO. KG [AT/AT]; A-5721 Piesendorf Nr. 444 (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEPSCH, Wilhelm [AT/AT]; A-5710 Kaprun Nr. 563 (AT). (74) Anwälte: TORGLER, Paul usw.; Wilhelm-Greilstrasse 16, A-6020 Innsbruck (AT).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: COMPOSITE PANEL (54) Bezeichnung: VERBUNDPLATTE (57) Abstract A composite panel may be deep drawn into sanitary inserts (bath tubs, shower tubs, sinks, lavabos). A coating (3) of polymethyl metacry- late (PMMA, acrylic glass) is arranged on a sub- strate made in particular of acrylonitrile-butadiene- styrene (ABS). The acrylic glass coating consists of a mixture of impact-resistant modified PMMA and standard PMMA. (57) Zusammenfassung Verbundplatte, aus welcher durch Tiefziehen ein Einsatz für Sanitärgegenstände (Badewannen, Duschassen, Spülen, Waschbecken) herstellbar ist, wobei auf einer Unterlage insbesondere aus Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) ein Überzug (3) aus Polymethylmetacrylat (PMMA, Acrylglas) an- geordnet ist. Der Überzug aus Acrylglas besteht aus einer Mischung von schlagzähmodifiziertem PMMA und Standard-PMMA.</p> <div data-bbox="682 1176 1404 1690"> </div>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verbundplatte

- Die Erfindung betrifft eine Verbundplatte, aus welcher durch Tiefziehen ein Einsatz für Sanitärgegenstände, insbesondere Badewannen, Duschtassen, Spülen, Waschbecken, herstellbar ist, wobei auf einer Unterlage insbesondere aus Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), ein Überzug aus Polymethylmetacrylat (PMMA, Acrylglas) angeordnet ist.
- Derzeit werden für diverse Einsätze für Sanitärgegenstände (Badewannen, Spülen, Duschtassen, Duschpanele) Kunststoffplatten aus gegossenem Acrylnitril bzw. Coextrusionsplatten aus ABS/PMMA eingesetzt.
- Die europäische Norm EN 263 beschreibt genau die Anforderungen und Prüfmethoden, die eine Platte aus gegossenem Acryl für Badewannen und Duschwannen für den Hausgebrauch erfüllen muß.
- Die in der EN 263 vorgeschriebenen Anforderungen (außer den allgemeinen Anforderungen an die gegossene Acrylplatte in Bezug auf den eingesetzten Rohstoff) wurden bisher von coextrudierten Platten aus ABS mit einem Überzug aus Polymethylmetacrylat (PMMA) nur teilweise erfüllt.
- Die Anforderung laut Abschnitt 9 der Norm EN 263 "Beständigkeit gegenüber heißem Wasser" konnte bis jetzt von den coextrudierten ABS/PMMA-Platten nicht mit 100%iger Sicherheit erfüllt werden. Dazu kam die Erfahrung, daß der vorgeschriebene Test insofern nicht genügend wirklichkeitsnahe ist, als er den Einfluß der in manchen Ländern als Bestandteil von Putzmitteln zulässigen aggressiven Lösungsmittel auf die Beständigkeit von Kunststoffen gegenüber Heißwasser nicht berücksichtigt. Deshalb hat die Anmelderin bei der Entwicklung coextrudierter ABS/PMMA-Platten für Sanitärgegenstände einen eigenen Test entwickelt, der bei Prüfung der coextrudierten Platten nach Punkt 9. der Norm EN 263 noch zusätzlich einen Reinigungsvorgang mit handelsüb-

lich n, aggressiv n Putzmitteln zwischen den einzelnen Zyklen vorsicht.

5 Die gegenständliche Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß dieser Test nur dann bestanden werden kann, wenn eine ausreichend hohe chemische Beständigkeit und Heiß-/Kaltwasserbeständigkeit beim Überzug aus Polymethylmetacrylat vorhanden ist.

10 Bekannt ist weiters, daß diese Anforderungen umso besser von der PMMA-Deckschicht erfüllt werden können, wenn das Molekulargewicht des eingesetzten Rohstoffs möglichst hoch bzw. der Schmelzindex (MFI = Melt flow index) möglichst
15 niedrig ist. Die EP-B1-225500 der Anmelderin beschreibt Verbundplatten aus ABS und einem Überzug aus PMMA zur Herstellung von tiefgezogenen Badewanneneinsätzen, die durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden und dadurch gekennzeichnet sind, daß das den Überzug bildende Acrylglas
20 einen Schmelzindex MFI 230 C/3,8 (nach DIN 53735) von höchstens 2g/10' aufweist. Es hat sich gezeigt, daß dies nicht in allen Fällen ausreicht, um den oben genannten Test zu bestehen.

25 Weiters beschreibt die EP-B1-304679 eine Möglichkeit zur Verbesserung der Heiß-Kaltwasserbeständigkeit sowie Spannungsrißbeständigkeit bei Verbundplatten aus ABS und PMMA, wobei auf einer Unterlage aus ABS ein Überzug aus PMMA angeordnet ist, der mit einer zusätzlichen Deckschicht versehen ist, welche aus 30 bis 70 Gewichtsprozent PVDF (Polyvinylidenfluorid) und Rest-PMMA, besteht. Mit diesen Platten
30 konnten die in der EN 263 oben angeführten Anforderungen an gegossene Acrylplatten für Badewannen und Duschtassen für den Hausgebrauch bereits im wesentlichen erfüllt werden. Die Spannungsrißbeständigkeit gegen Alkohole im speziellen
35 gegen Methanol sowie bei Prüfung nach Punkt 9 EN 263 mit zusätzlichem Reinigungsvorgang wurde jedoch als noch nicht ausreichend beurteilt.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Verbundplatte der eingangs g nannten Gattung zu schaffen, die sich durch eine verbessert Heiß-Kalt-Wasserbeständigkeit, sowie eine Spannungsrißbeständigkeit gegen in Putzmitteln enthaltene Chemikalien, insbesondere Alkohol auszeichnet. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß der Überzug aus Acrylglas aus einer Mischung von schlagzähmodifiziertem PMMA und Standard-PMMA besteht. Unter Standard-PMMA werden Homo-Poly-methylmethacrylate verstanden. Unter schlagzähmodifiziertem PMMA werden vor allem Copolymere (Legierungen) von Methylmethacrylat mit weniger als 30% (Masse%), vorzugsweise weniger als 10%, anderen Acrylaten (insbesondere Butylacrylat, Äthylacrylat oder Methylacrylat) verstanden.

Aus Untersuchungen der Anmelderin geht hervor, daß die Spannungsrißbeständigkeit insbesondere gegen Alkohole bei PMMA umso besser wird, je geringer der Elastizitätsmodul (E-Modul) und je niedriger der MFI (Schmelzindex) ist. Im Regelfall kann diese Aufgabe sehr gut durch schlagzähmodifizierte hochmolekulare PMMA-Typen (kleine Schmelzindizes im Regelfall unter 2,0g/10' bei 230°C/3,8 nach DIN 53753) gelöst werden.

Der Nachteil dieser schlagzähmodifizierten PMMA-Typen besteht jedoch darin, daß sie eine, im Vergleich zu nicht schlagzähmodifiziertem PMMA geringe Kratzfestigkeit aufweisen und bei längerer Heißwasserlagerung eine Trübung ("haze") in der PMMA-Schicht entsteht. Aus diesem Grund konnten bis jetzt hochmolekulare, schlagzähmodifizierte PMMA-Typen nicht bei Coextrusionsplatten aus ABS mit PMMA für nachfolgende Herstellung von Badewannen- und Duschwanneneinsätzen angewandt werden.

Die Grundidee der Erfindung besteht nun darin, durch eine gezielte Abmischung von hochmolekularem (niedriger MFI) PMMA mit hochmolekularem schlagzähmodifiziertem PMMA als Deckschicht bei Verbundplatten mit einem Überzug aus PMMA zu einer wesentlichen Verbesserung der Heiß-Kalt-Wasser-Beständigkeit zu gelangen.

ständigkeit, chemischen Spannungsrißb ständigkeit bei gleichzeitig unverminderter Kratzfestig it zu gelangen.

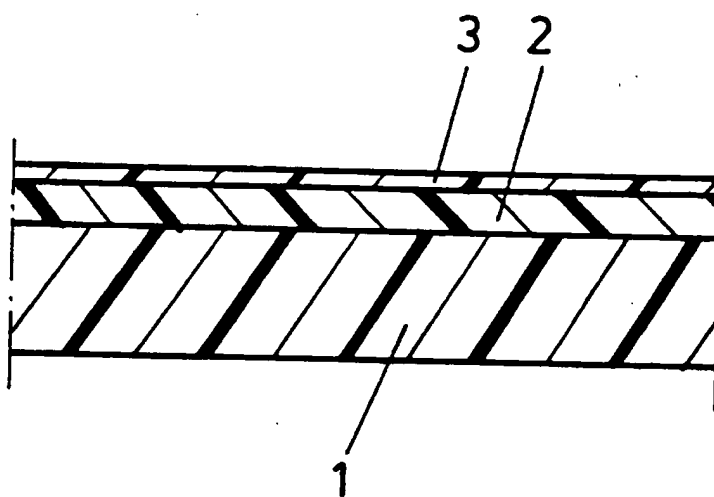
5 Während eine Mischung von schlagzähmodifiziertem PMMA mit Standard PMMA die gewünschten Eigenschaften grundsätzlich verbessern kann, haben von der Anmelderin durchgeführte Mischungsversuche gezeigt, daß nur ein relativ geringer Bereich der möglichen Mischungen höchste Anforderungen (insbesondere Norm EN 263 mit zusätzlicher Reinigung durch aggressive, handelsübliche Putzmittel) hinsichtlich Heiß-
10 Kalt-Wasser-Beständigkeit und chemischer Spannungsrißbeständigkeit erfüllt. Dieser geringe Bereich wird durch den Schmelzindex und/oder den E-Modul der Mischungen aus schlagzähmodifiziertem PMMA mit Standard-PMMA am besten beschrieben, nämlich MFI unter 0,8 und E-Modul zwischen 2500 und 2800 MPa.
15

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse werden höchste Heiß-Kalt-Wasserbeständigkeit und Spannungsrißbeständigkeit
20 (insbesondere gegen Alkohole) durch Mischungen von schlagzähmodifiziertem PMMA mit Standard-PMMA erreicht, die einen MFI 230°C/3,8 nach DIN 53753 von höchstens 0,8 und gleichzeitig einen E-Modul (gemäß ISO 527) von 2500 bis 2800 MPa aufweisen.

25 Eine erfindungsgemäße Verbundplatte kann beispielsweise aus einer tragenden Platte 1 von mehreren Millimetern Stärke bestehen, welche aus gegebenenfalls mit PMMA vermishtem ABS besteht. Als nächste Schicht 2 ist eine ca. 10 - 20%ige
30 (bezogen auf die Gesamtstärke) dicke Lage von ABS vorgesehen, welche die farbliche Unterlage für einen Überzug 3 aus Acrylglas (PMMA) mit einer Stärke von 1 - 30 % (bezogen auf die Gesamtstärke) bildet. Die Verbundplatte läßt sich beispielsweise durch Koextrusion der Schichten in einer Breit-
35 schlitzdüse herstellen.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

- 5 1. Verbundplatte, aus welcher durch Tiefziehen ein Ein-
satz für Sanitärgegenstände (Badewannen, Duschtassen,
Spülen, Waschbecken) herstellbar ist, wobei auf einer
Unterlage insbesondere aus Acrylnitril-Butadien-Styrol
10 (ABS) ein Überzug (3) aus Polymethylmetacrylat (PMMA,
Acrylglas) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß
der Überzug aus Acrylglas aus einer Mischung von
schlagzähmodifiziertem PMMA und Standard-PMMA besteht.
- 15 2. Verbundplatte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der MFI der Mischung 230°C/3,8 nach DIN 53735 un-
ter 0,8 g/10' liegt.
- 20 3. Verbundplatte nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der E-Modul der im Überzug (3) ein-
gesetzten Mischung 2500 bis 2800 MPa beträgt.
- 25 4. Verbundplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-
durch gekennzeichnet, daß das schlagzähmodifizierte
PMMA ein Copolymer von Methylmethacrylat und weniger
als 30% (Masse %), vorzugsweise weniger als 10%
Acrylat ist.
- 30 5. Verbundplatte nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß als Acrylat Butylacrylat, Äthylacrylat oder Me-
thylacrylat verwendet wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT 95/00171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: B32B 27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A2, 0225500 (SENOPLAST KLEPSCH & CO.), 16 June 1987 (16.06.87), claims --	1-5
A	GB, A, 1444562 (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT), 4 August 1976 (04.08.76), page 2, line 2 - line 7, claim 1 --	1-5
A	Questel Orbit, file WPIL, Derwent accession no. 84-253368, abstract of JP59152854 (ASAHI CHEMICAL IND KK), 31 August 1984 (84.08.31) -- -----	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 1995 (15.11.95)

Date of mailing of the international search report

08 December 1995 (08.12.95)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

SA 15596

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

02/10/95

International application No.

PCT/AT 95/00171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0225500	16/06/87	AT-A,B- 383991	10/09/87
		CA-A- 1277116	04/12/90
		JP-C- 1631724	26/12/91
		JP-B- 2057502	05/12/90
		JP-A- 62113527	25/05/87
		US-A- 4731213	15/03/88
GB-A- 1444562	04/08/76	AT-B- 340150	25/11/77
		BE-A,A- 805066	16/01/74
		CA-A- 1023523	03/01/78
		CH-A- 565031	15/08/75
		DE-A- 2246497	11/04/74
		FR-A,B- 2200109	19/04/74
		JP-C- 1086946	26/02/82
		JP-A- 49101494	25/09/74
		JP-B- 55027848	23/07/80
		NL-A- 7313051	26/03/74
		US-A- 4189520	19/02/80

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: B32B 27/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: B32B

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, CAPLUS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A2, 0225500 (SENOPLAST KLEPSCH & CO.), 16 Juni 1987 (16.06.87), Ansprüche --	1-5
A	GB, A, 1444562 (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESellschaft), 4 August 1976 (04.08.76), Seite 2, Zeile 2 - Zeile 7, Anspruch 1 --	1-5
A	Questel-Orbit, file WPIL, Derwent accession no. 84-253368, abstract of JP59152854 (ASAHI CHEMICAL IND KK), 31 August 1984 (84.08.31) -- -----	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Illegales Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15 November 1995

08-12-1995

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

Bevollmächtigter Bediensteter


 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

HANS BÄCKSTRÖM

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

02/10/95

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 95/00171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0225500	16/06/87	AT-A,B- 383991	10/09/87
		CA-A- 1277116	04/12/90
		JP-C- 1631724	26/12/91
		JP-B- 2057502	05/12/90
		JP-A- 62113527	25/05/87
		US-A- 4731213	15/03/88
GB-A- 1444562	04/08/76	AT-B- 340150	25/11/77
		BE-A,A- 805066	16/01/74
		CA-A- 1023523	03/01/78
		CH-A- 565031	15/08/75
		DE-A- 2246497	11/04/74
		FR-A,B- 2200109	19/04/74
		JP-C- 1086946	26/02/82
		JP-A- 49101494	25/09/74
		JP-B- 55027848	23/07/80
		NL-A- 7313051	26/03/74
		US-A- 4189520	19/02/80